

# $Tm^{3+}$ , $Yb^{3+}$ 共掺的氟铝基玻璃的能量传递 与上转换发光

张 龙 张军杰 祁长鸿 林凤英 胡和方

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

**提要** 在 970 nm LD 激发下, 研究  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  共掺的  $AlF_3$  基 (AYF, AZF) 玻璃能量传递和上转换发光性质。发现对于  $Tm^{3+}$  的浓度猝灭, 蓝光跃迁比近红外荧光跃迁表现更明显; 对 476 nm 蓝光跃迁, AYF 和 AZF 玻璃  $Tm^{3+}$  最佳掺杂浓度都为 0.1 mol-%; 而对 793 nm 的近红外跃迁,  $Tm^{3+}$  最佳掺杂浓度为 0.3~0.5 mol-%。AYF 玻璃的  $Yb^{3+}$  离子最佳掺杂浓度为 5 mol-%, AZF 玻璃则为 8~10 mol-%。 $Tm^{3+} (^3F_4) \rightarrow Yb^{3+} (^2F_{5/2})$  反向能量传递是引起  $Yb^{3+}$  离子对上转换荧光的浓度猝灭的重要原因。

**关键词**  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  共掺, 上转换, 能量传递,  $AlF_3$  基氟化物玻璃

## 1 引 言

$Tm^{3+}$  离子由于特有的能级结构, 在可见和红外光区有两个非常令人感兴趣的跃迁  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , 前者为 480 nm 的蓝光, 后者的跃迁波长为 800 nm, 处于石英光纤的第一通信窗口, 因此对  $Tm^{3+}$  掺杂的晶态和非晶态材料的研究吸引了大批研究者<sup>[1-5]</sup>。要研制成功全固化的小型激光器, 希望有较大的抽运光吸收, 但  $Tm^{3+}$  离子即使在很低的浓度下, 荧光猝灭也已经很严重。然而, 在共掺  $Yb^{3+}$  情况下, 随着  $Yb^{3+}$  离子浓度的增加, 对  $Tm^{3+}$  荧光的荧光猝灭增强较缓。而且,  $Yb^{3+}$  离子在 970 nm 附近有强的吸收峰, 处在技术成熟的半导体激光波段。因此, 用  $Yb^{3+}$  敏化  $Tm^{3+}$  是提高上转换发光强度的有效途径。

各种稀土离子掺杂的氟铝酸盐玻璃如 ZBLAN 都已被广泛研究, 并且有许多研究工作已在通信系统中得到应用<sup>[6]</sup>。 $AlF_3$  玻璃也显示了  $ZrF_4$  基玻璃相似的应用潜力, 且许多性能方面超过 ZBLAN<sup>[7]</sup>。氟铝玻璃 ( $AlF_3$ - $BaF_2$ - $SrF_2$ - $CaF_2$ - $MgF_2$ - $YF_3$ ) 有更高的玻璃转变温度、更好的化学稳定性和机械性能, 且可进行高浓度稀土离子掺杂, 在许多方面可能是光学器件的更好基质材料。我们最近研究也发现, 在高浓度  $Er^{3+}$  掺杂实现 1.5  $\mu m$  微片激光器方面氟铝玻璃也明显表现出好于 ZBLAN 玻璃的性能。但对有关稀土离子在氟铝基玻璃中光谱性质的研究报道却相对较少, 对在氟铝基玻璃中  $Yb^{3+}$ - $Tm^{3+}$  的光谱性质还未见有报道。

本文研究了  $Yb^{3+}$ - $Tm^{3+}$  掺杂的氟铝基玻璃的上转换性能与机制, 着重研究其上转换发光强度与  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子掺杂浓度的关系、发光强度与抽运功率的关系以及最合适的  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子掺杂浓度。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

实验中玻璃样品的基本成分为  $10\text{MgF}_2-20\text{CaF}_2-10\text{SrF}_2-10\text{BaF}_2-(15-x-y)\text{YF}_3-x\text{YbF}_3-y\text{TmF}_3-35\text{AlF}_3$  (AYF 系统) 和  $9.44\text{MgF}_2-18.89\text{CaF}_2-9.44\text{SrF}_2-9.44\text{BaF}_2-(15-x-y)\text{YF}_3-x\text{YbF}_3-y\text{TmF}_3-23.61\text{AlF}_3-14.17\text{ZrF}_4$  (AZF 系统) 及对照样品  $51.8\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}-5\text{YbF}_3-0.2\text{TmF}_3$  (ZBLAN)。将 40 g 由分析纯原料配制的玻璃配合料装入白金坩埚内, 在  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  下熔制 60 min, 倒入经预热的铝模内, 然后在接近玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 下退火 10 min 后, 随炉冷却(约  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 至室温。最后, 将熔制得到的玻璃加工成  $20\text{mm}\times 15\text{mm}\times 3\text{mm}$  两面抛光的光学测试样品。

### 2.2 光学性能测试

样品的吸收光谱是在 Perkin-Elmbda 9 型分光光度计上测量的, 上转换发光光谱以连续的 970 nm LD 作为激发源, 经过准直后, 较好地聚焦在表面抛光的样品上, 然后以  $90^\circ$  角在 Hitachi650-60 型荧光光度计上接收荧光。

## 3 实验结果

$\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺氟化物玻璃在聚焦良好的 970 nm LD 激光照射下, 能看到较为明亮的蓝、红色荧光(如图 1)。主要的荧光发射集中在近红外的 793 nm 和蓝色的 476 nm, 它们分别对应于  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  和  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁, ZBLAN 玻璃还能看到 649 nm 的  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$  跃迁。实验结果表明无论是近红外的 793 nm 还是蓝色的 476 nm 都是 ZBLAN 最强, AZF 玻璃次之, AYF 玻璃最弱。在 5 mol-%  $\text{Yb}^{3+}$  和 0.2 mol-%  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂下, 这三种玻璃的强度比为  $3.22 \cdot 1.46 \cdot 1(476\text{ nm})$  和  $3.43 \cdot 1.51 \cdot 1(793\text{ nm})$ 。

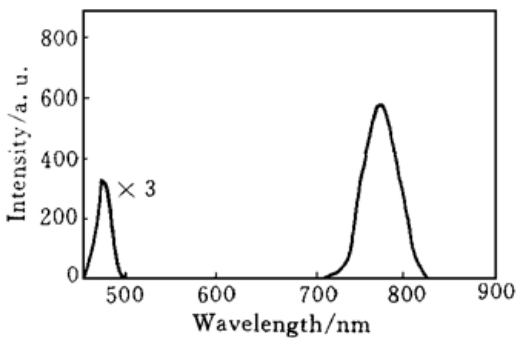


图 1 970 nm 激光照射下  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  :AYF 玻璃的上转换发光谱

Fig. 1 Upconversion emission spectra in  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  :AYF glass excited with 970 nm

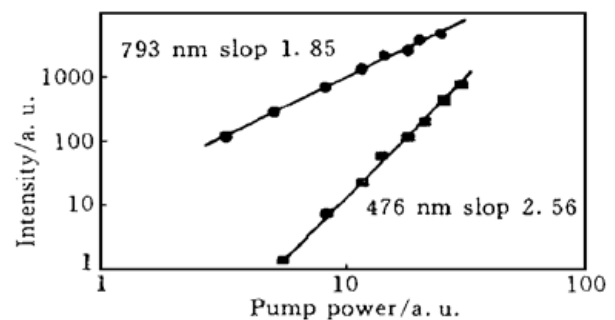


图 2 AYF 玻璃上转换发光强度与入射功率的关系  
样品中  $\text{YbF}_3$  和  $\text{TmF}_3$  的浓度分别为 5 mol-% 和 0.2 mol-%

Fig. 2 The log-log plot of the fluorescence intensity  
verse pump power

The content of  $\text{YbF}_3$  and  $\text{TmF}_3$  is 5 mol-% and  
0.2 mol-% respectively

测量了氟铝基 (AYF, AZF) 玻璃的上转换发光强度随入射功率的变化, 图 2 表示 AYF 玻璃的变化规律。在对数坐标下, 对应 476 nm 和 793 nm 的斜率分别为 2.56 和 1.85, 表明它们分别为二光子和三光子的上转换过程。

图 3 和图 4 表示 AYF 和 AZF 玻璃在 970 nm 激发下上转换发光强度与稀土离子  $Tm^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  浓度的关系。随着  $Tm^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  浓度的增加, 荧光强度都经历了先增加然后再减小的过程。对  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  蓝光跃迁, AYF 和 AZF 玻璃  $Tm^{3+}$  最佳掺杂浓度都为 0.1 mol-% (如图 3 (a) 所示); 对  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  近红外跃迁, AYF 玻璃  $Tm^{3+}$  最佳掺杂浓度为 0.5 mol-%, AZF 玻璃  $Tm^{3+}$  最佳掺杂浓度为 0.3 mol-% (如图 3 (b) 所示)。表明  $Tm^{3+}$  浓度猝灭效应在蓝光  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁比在近红外的  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁处表现更明显。从图 4 可以看出 AYF 玻璃的这两个荧光跃迁的  $Yb^{3+}$  最佳掺杂浓度都约为 5 mol-%, AZF 玻璃则都约为 8~ 10 mol-%。

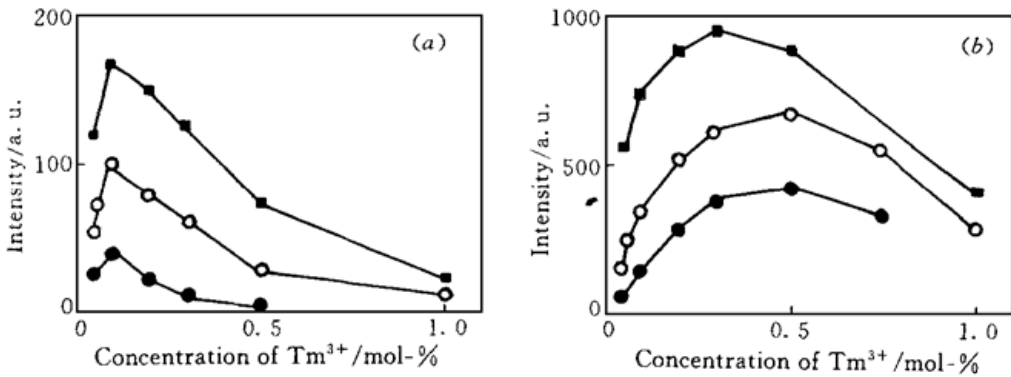


图 3 970 nm 激发  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  共掺的 AYF 和 AZF 玻璃时上转换荧光强度与  $Tm^{3+}$  浓度的关系  
 Fig. 3 Concentrational dependence of the fluorescence intensity on  $Tm^{3+}$  in  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  co-doped AYF and AZF glass excited with 970 nm  
 ○: 5 mol-%  $Yb^{3+}$ -AYF; ●: 10 mol-%  $Yb^{3+}$ -AYF; ■: 10 mol-%  $Yb^{3+}$ -AZF; (a)  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ; (b)  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$

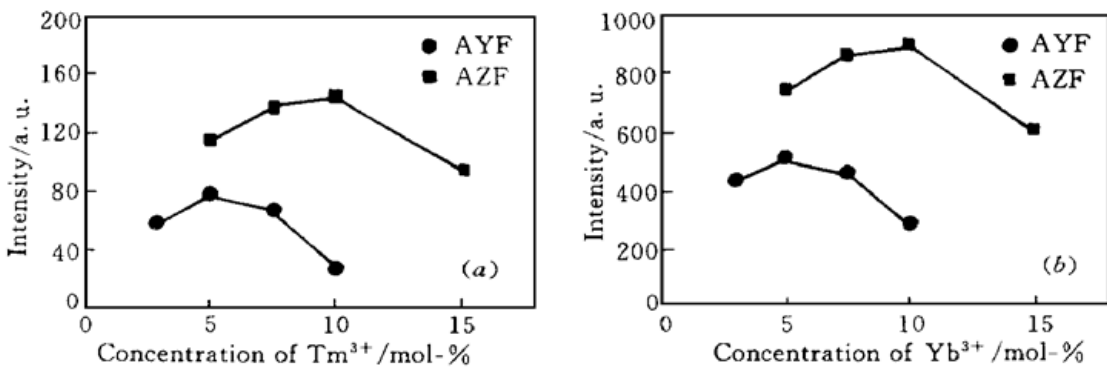
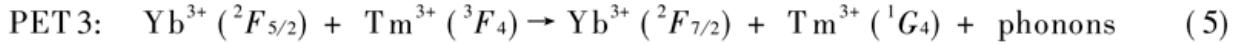
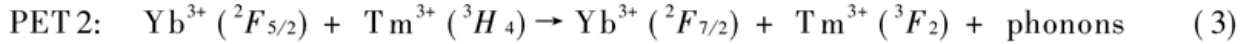
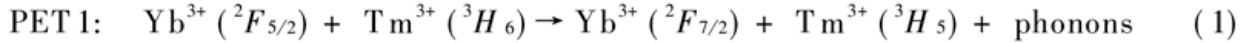


图 4 970 nm 激发  $Tm^{3+}$  ( $Tm = 0.2$  mol-%),  $Yb^{3+}$  共掺的 AYF 和 AZF 玻璃上转换荧光强度与  $Yb^{3+}$  浓度的关系  
 Fig. 4 Concentrational dependence of the fluorescence intensity on  $Yb^{3+}$  in  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  co-doped AYF and AZF glass excited with 970 nm  
 ●: 10 mol-%  $Yb^{3+}$ -AYF; ■: 10 mol-%  $Yb^{3+}$ -AZF; (a)  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ; (b)  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$

### 4 分析与讨论

上转换过程是由基态吸收(GSA)、激发态吸收(ESA)、辐射跃迁、多声子弛豫和  $4f$  态间的能量转换(ET) 等过程组成的<sup>[8]</sup>。在 970 nm LD 激发光的作用下,  $Yb^{3+}$  离子被激发至  $^2F_{5/2}$  能级, 之后通过多步能量传递把  $Tm^{3+}$  离子抽运至  $^3F_4$ ,  $^1G_4$  能级。能量转换过程可能是以声子辅助能量转换(PET) 方式进行的, 这种机制可以表示为<sup>[1]</sup>



第(2)式和第(4)式表示  $\text{Tm}^{3+}$  离子的无辐射弛豫, 上转换发光  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  是二光子吸收,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  是三光子吸收过程。图 2 所表示的上转换发光强度与入射功率的关系也证实了这种二光子和三光子过程。

这三步能量传递(PET 1, PET 2, PET 3)的效率是与相应跃迁的能量失配度  $\Delta E$  相关的, 从图 5 的吸收光谱计算得出, 在 A Y F 玻璃(最大声子能量约为  $630 \text{ cm}^{-1}$ ) 中这三步能量传递的能量失配度(分别为  $1906 \text{ cm}^{-1}$ ,  $624 \text{ cm}^{-1}$  和  $1466 \text{ cm}^{-1}$ ) 都不是很大。同时由于稀土离子在玻璃中, 尤其在氟化物玻璃中结构无序性较大, 导致有较大的 Stark 分裂值<sup>[10]</sup>。因此  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子在 A Y F, A Z F 玻璃中有较大的能级展宽, 使得与能量转移相关的两个跃迁的能量间隔可能是部分交叠的, 因此与晶体材料相比, 其能量传递通道更大。这种能量间隔的交叠情况可从吸收光谱中近似计算反映出来。

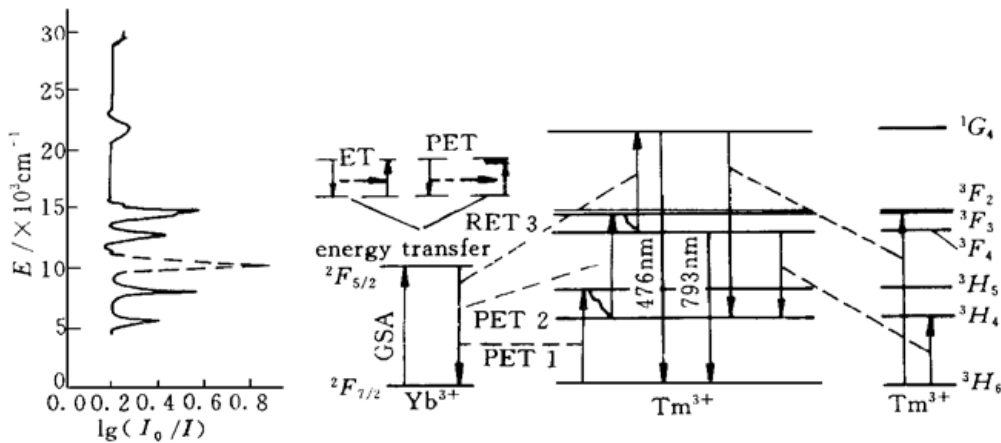


图 5  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  在 A Y F 玻璃中的吸收光谱和能级结构及  $\text{Yb}^{3+}$  离子敏化  $\text{Tm}^{3+}$  离子的上转换发光过程和交叉弛豫过程

(吸收光谱中实线表示  $\text{Tm}^{3+}$  吸收光谱, 虚线表示  $\text{Yb}^{3+}$  吸收光谱)

Fig. 5 The absorption and energy level diagram of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , and upconversion excitation scheme and cross-relaxation process in A Y F glass

$$\text{Yb}^{3+}: \Delta E_1(^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}) = 9451 \sim 11628 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Tm}^{3+}: \Delta E_2(^3H_5 \rightarrow ^3H_6) = 7669 \sim 9174 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Tm}^{3+}: \Delta E_3(^3F_2, ^3F_3 \rightarrow ^3H_4) = 7233 \sim 10872 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Tm}^{3+}: \Delta E_4(^1G_4 \rightarrow ^3F_4) = 6793 \sim 10819 \text{ cm}^{-1}$$

可以得出, 能量间隔  $\Delta E_1$  与  $\Delta E_3, \Delta E_4$  是部分交叠的,  $\Delta E_{\text{PET1}}$  的最小值仅为  $277 \text{ cm}^{-1}$ 。另外  $^3H_5$  和  $^3F_2, ^3F_3$  能级很短的能级寿命, 也使得到达的布局迅速弛豫到下能级, 使反向能量传递难以进行。因此 PET 1, PET 2 和 PET 3 过程都具有较高的能量传递效率。所以  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  共掺的 A Y F 玻璃在  $970 \text{ nm}$  的激发下能产生较强的蓝光和近红外上转换荧光。

ZBLAN ( $500\text{ cm}^{-1}$ ), AZF ( $625\text{ cm}^{-1}$ ), A YF ( $630\text{ cm}^{-1}$ ) 玻璃的声子能量依次增加<sup>[9]</sup>, 这使 A YF 玻璃较 ZBLAN 玻璃有更大的无辐射弛豫速率。因此上转换发光强度 ZBLAN 最强, AZF 次之, A YF 最弱。

Wright 通过速率方程模型推导出  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$  系统在抽运功率不是很大的情况下,  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  和  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁上转换荧光强度分别有如下关系<sup>[11]</sup>

$$I_1 \propto \phi N_{Yb}^2 N_{Tm} \quad (6)$$

$$I_2 \propto \phi N_{Yb}^3 N_{Tm} \quad (7)$$

这里  $N_{Yb}$  和  $N_{Tm}$  分别为  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  离子的浓度,  $\phi$  为抽运激光功率密度。Wright 在得到上面的关系时, 做了一些近似: 来自  ${}^3F_4$ ,  ${}^3H_4$  和  ${}^1G_4$  的跃迁被忽略,  ${}^3F_2$  能级仅仅无辐射弛豫到  ${}^3F_4$  能级。上面的上转换荧光强度关系表明了, 在  $970\text{ nm}$  抽运下  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  和  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁上转换过程分别是一个二光子和三光子过程。按照 Wright 的关系, 这两个荧光强度分别二次方和三次方地依赖于  $Yb^{3+}$  离子浓度, 线性依赖于  $Tm^{3+}$  离子浓度, 但在我们的实验中并没有观察到这种关系(如图 3 和图 4 所示)。

在  $\phi$  和  $N_{Yb}$  不变的情况下, 当  $Tm^{3+}$  浓度增加到一定的程度时, 这两个跃迁都出现荧光强度下降的情况, 我们认为这种荧光猝灭主要是由于  $Tm^{3+}$  离子间的交叉弛豫作用引起的。

在偶极-偶极相互作用下, 交叉弛豫过程几率  $P_{CR}$  可表示为<sup>[12]</sup>

$$P_{CR} = \text{constant} \times (\Pi \times S) / R^6 \quad (8)$$

这里  $R$  为两个  $Tm^{3+}$  离子间的平均距离,  $S$  为一个线型重叠量, 主要由交叉弛豫的两个跃迁之间的能量失配度  $\Delta E$  来决定,  $\Pi$  为这两个跃迁的电偶极几率的乘积。表 1 列出了我们计算的  $Tm^{3+}$  离子最有可能的交叉弛豫的能量失配度, 其中的每一项都包含了两个过程, 例如:  ${}^1G_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5 + {}^3F_4$  包括 ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) 和 ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ )。从表 1 可见, 可能的交叉弛豫通道是很丰富的, 尤其是与  ${}^1G_4$  和  ${}^3F_4$  能级相关的交叉弛豫通道。随着  $Tm^{3+}$  离子浓度的增加,  $R$  变小, 与  ${}^1G_4$  和  ${}^3F_4$  能级相关的这些交叉弛豫作用也就相应增强, 使  ${}^1G_4$  和  ${}^3F_4$  的粒子布居数减少, 所以当  $Tm^{3+}$  离子浓度增加到一定的程度, 上转换荧光强度会下降。由表 1 可见,  ${}^1G_4$  能级较  ${}^3F_4$  能级有着更为丰富的交叉弛豫通道, 另外影响  ${}^3F_4$  能级粒子布居数的交叉弛豫过程也间接地影响  ${}^1G_4$  能级(见图 5 的 ET3 过程), 因此相对于近红外的  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁, 蓝光  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁对  $Tm^{3+}$  离子有更大的浓度猝灭效应。同时由于交叉弛豫的作用,  ${}^3H_4$  能级粒子布居数将随离子浓度增加而增多, 因而  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $1.79\text{ }\mu\text{m}$ ) 荧光强度将随  $Tm^{3+}$  离子浓度的增加而增强, 实验也证实了这一点(图 6)。

表 1 A YF 玻璃中各步上转换能量传递和交叉弛豫的能量失配度  $E^*$

Table 1 Energy mismatch  $E$  of several cross-relaxation processes in A YF glass

Cross-relaxation	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$
${}^1G_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4 + {}^3F_3 {}^3F_2$	360
${}^1G_4 + {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5 + {}^3F_4$	402
${}^3F_4 + {}^3H_6 \rightarrow 2 {}^3H_4$	500

\* 跃迁能量失配度是这样计算的: 从初始能级吸收峰的波长方向半宽处至终止能级吸收最大处。

当  $\phi$  和  $N_{Tm}$  一定时, 在  $Yb^{3+}$  浓度不大的情况下, 随着敏化离子  $Yb^{3+}$  浓度的增加, 有更多的处于  ${}^2F_{5/2}$  能级的  $Yb^{3+}$  离子将能量共振传递给  $Tm^{3+}$  离子, 因此 A YF 和 A ZY 玻璃中蓝光和近

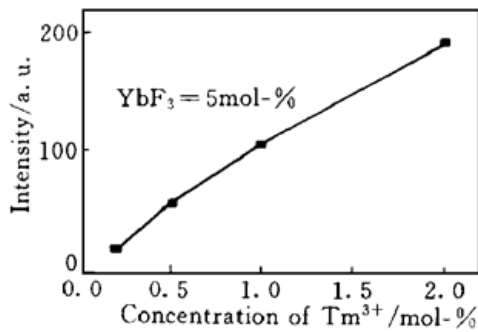


图6 AYF 玻璃中  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $1.79 \mu\text{m}$ ) 荧光强度与  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的关系

Fig. 6 Relationship between the fluorescent intensity of  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $1.79 \mu\text{m}$ ) and concentration of  $\text{Tm}^{3+}$

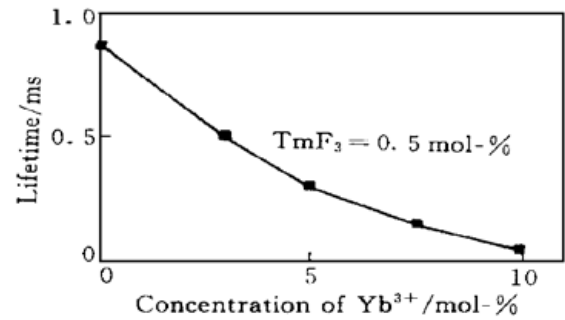


图7 AYF 玻璃  ${}^3F_4$  能级寿命与  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的关系

Fig. 7 The lifetime  ${}^3F_4$  of level verse concentration of and  $\text{Yb}^{3+}$  in AYF glass

红外上转换荧光强度都相应增强。但当  $\text{Yb}^{3+}$  继续增加至一定浓度后,在 AYF 和 AZF 玻璃中这两个荧光上转换强度都开始减小。在 AYF 玻璃中,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度约为 5 mol-%,在 AZF 玻璃中为 8~10 mol-%。我们认为  $\text{Yb}^{3+}$  离子的这种浓度猝灭效应可能是由于  $\text{Tm}^{3+}$  的  ${}^3F_4$  能级向  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2}$  能级反向传递能量的结果。图 7 表示  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ -AYF 玻璃中  ${}^3F_4$  能级寿命与  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的关系,从中可以看出,随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加,  ${}^3F_4$  能级寿命减小,这也证实了此反向能量传递的存在。它随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加而增强,在  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度较高时,随着  $\text{Yb}^{3+}$  的增加,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  ${}^3F_4$  能级粒子布居数反而减少,同样也就影响  ${}^1G_4$  能级粒子布居数(PET3 过程),因此这两个上转换发光都存在  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度猝灭。

## 5 结 论

- (1) 在 970 nm LD 激发下,  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  共掺的氟化物玻璃上转换发光强度有这样的次序: ZBLAN 最强, AZF 次之, AYF 最弱。这是由它们的声子能量决定的;
- (2) 对于  $\text{Tm}^{3+}$  浓度猝灭效应, 蓝光的  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁比近红外的  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁表现更为明显: 对于蓝光跃迁, AYF 和 AZF 玻璃的  $\text{Tm}^{3+}$  最佳掺杂浓度都为 0.1 mol-%; 而对近红外跃迁,  $\text{Tm}^{3+}$  最佳掺杂浓度为 0.3~0.5 mol-%;
- (3)  $\text{Tm}^{3+}$  ( ${}^3F_4$ )  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2F_{5/2}$ ) 反向能量传递的存在是  $\text{Yb}^{3+}$  离子对  $\text{Tm}^{3+}$  上转换发光浓度猝灭的原因之一。在 AYF 玻璃中,  $\text{Yb}^{3+}$  离子最佳掺杂浓度为 5 mol-%; 在 AZF 玻璃中, 则为 8~10 mol-%。

## 参 考 文 献

- 1 F. E. Auzel. Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer. *Proc. IEEE*, 1973, **61**(6): 758~786
- 2 D. C. Hanna, R. M. Percival, I. R. Perry *et al.*. Frequency upconversion in Tm- and Yb-Tm-doped silica fibers. *Opt. Comm.*, 1990, **78**(2): 187~194
- 3 M. P. Le Flohic, J. Y. Allain, G. M. Stephan *et al.*. Room-temperature continuous-wave upconversion laser at 455 nm in a  $\text{Tm}^{3+}$  fluorozirconate fiber. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(23): 1982~1984
- 4 H. Zellmer, S. Buteau, A. Tünnermann *et al.*. All fibre laser system with 0.1 W output power in blue spectral range. *Electron. Lett.*, 1997, **33**(16): 1383~1384

- 5 O. A. Lopez, J. Mckittrick, L. E. Shea. Fluorescence properties of polycrystalline  $Tm^{3+}$ -activated  $Y_3AlO_{12}$  and  $Tm^{3+}$ - $Li^+$  co-activated  $Y_3AlO_{12}$  in the visible and near IR ranges. *J. Luminescence*, 1997, **71**(1): 1~ 11
- 6 Gan Fuxi, Deng Peizheng. Laser Material. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing, 1994. 392~ 401 (in Chinese)
- 7 M. Naftaly, A. Jha, B. N. Samson *et al.*. Spectroscopic properties of Nd in fluoroaluminate glasses for 1.3  $\mu m$  optical amplifier. 11th IS(NO G)2, Sheffield, September 1998: 143~ 148
- 8 R. S. Quimby, M. G. Drexhage, M. J. Suscavage. Efficient frequency up-conversion via energy transfer in fluoride glasses. *Electron. Lett.*, 1987, **23**(1): 32~ 34
- 9 A. Shikida, H. Yanagita, H. Toratani. Al-Zr fluoride glass for  $Ho^{3+}$ - $Yb^{3+}$  green upconversion. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(5): 928~ 932
- 10 P. M. Peters, S. N. Houde-Walter. Local structure of  $Er^{3+}$  in multicomponent glass. *J. Non-Cryst. Solid*, 1998, **239**: 162~ 169
- 11 J. C. Wright. Up-conversion and excited state energy transfer in rare earth doped materials. *Top. Appl. Phys.*, 1976, **15**: 239~ 255
- 12 T. Kushida. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. 7. Transition probability calculation. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1973, **34**(5): 1318~ 1326

## Energy Transfer and Upconversion in $Tm^{3+}$ - $Yb^{3+}$ Co-doped $AlF_3$ -based Fluoride Glass

Zhang Long Zhang Junjie Qi Changhong Lin Fengying Hu Hefang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract** Energy transfers and upconversion fluorescence spectroscopy in  $Tm^{3+}$ - $Yb^{3+}$  co-doped  $AlF_3$ -based fluoride glass, excited at 970 nm, is experimentally investigated. The experimental results show that the concentration quenching of blue fluorescence at 476 nm is stronger than that of infrared light at 793 nm. In AYF and AZF glass, the optimum content of  $Tm^{3+}$  for 476 nm emission is about 0.1 mol-%, while for 793 nm emission is 0.3~ 5 mol-%. The concentration quenching of  $Yb^{3+}$  to upconversion fluorescence is also observed. It is maybe due to the back-energy transfer from the  $^3F_4$  level of  $Tm^{3+}$  to the  $^2F_{5/2}$  level of  $Yb^{3+}$ .

**Key words**  $Tm^{3+}$ - $Yb^{3+}$  co-doped, upconversion, energy transfer,  $AlF_3$ -based fluoride glass